

# UK Patent Application (19) GB (11) 2043113 A

(21) Application No 7933160

(22) Date of filing  
25 Sep 1979

(30) Priority date

(31) VA 1535

(32) 4 Oct 1978

(33) Hungary (HU)

(43) Application published  
1 Oct 1980

(51) INT CL<sup>3</sup> C21C 7/06  
7/10

(52) Domestic classification  
C7D 3G1K 3G3 3G7A  
3G7G 3G7H4 3G7K

(56) Documents cited

GB 1494688

GB 1436189

GB 1413595

GB 1291309

GB 1288336

GB 1226738

GB 1100475

GB 1064885

GB 935065

(58) Field of search  
C7D

(71) Applicant  
Vasipari Kutató Intézet  
130 Fehérvári ut  
Budapest X<sup>2</sup>  
Hungary

(72) Inventors

István Tamás

Lejós Tamás

Gyula Kiss

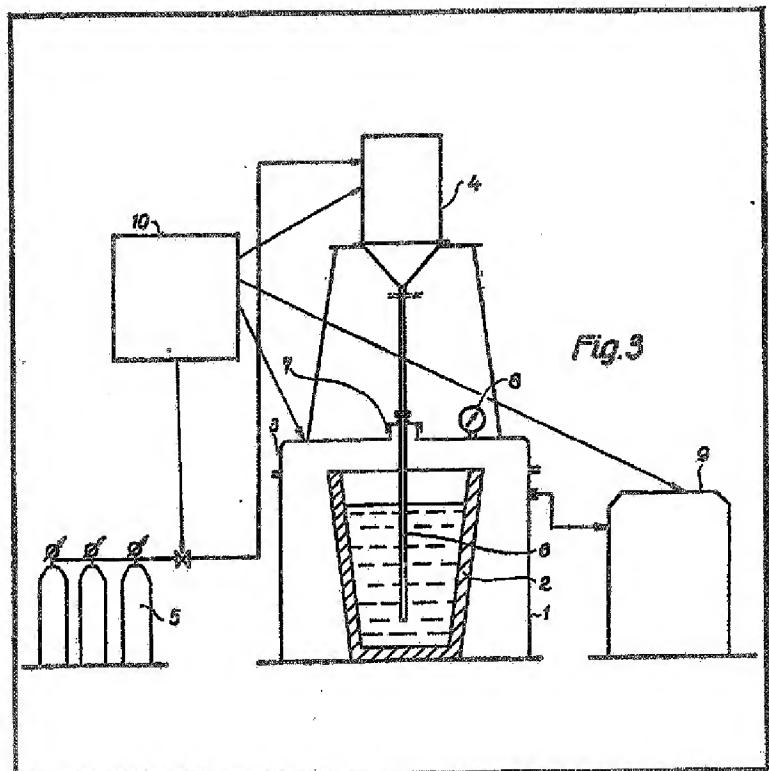
József Kiss

Antal Káldor

(74) Agents  
T2 Gold & Company

(54) Process and apparatus for reducing the inclusion-content of steels and for refining their structure

(57) A process for removing secondary inclusions from steel is described in which there is added to the steel an alloy containing magnesium and/or calcium, at normal or super-atmospheric pressure and subsequently the magnesium and/or calcium is/are removed by the application of reduced pressure. The alloy is injected into a bath (2) of the molten steel via an injector (4) including a lance (6) by a blast of pressurised argon. The bath (2) is contained in a sealed chamber (1) connectable to a vacuum-producing unit (9).



GB 2043113 A

This print takes account of replacement documents later filed to enable the application to comply with the formal requirements of the Patent Rules 1978.

(200)

## SPECIFICATION

## Process and apparatus for reducing the inclusion-content of steels and for refining their structure

The invention is related to a process and an equipment for reducing the inclusion-content of steels and for refining their structure.

10 The inclusions causing impurity in steels can be of the following composition: oxides, sulfides, phosphides, silicates, aluminates, nitrides, arsenides, etc. or composites of the same compounds, perhaps complex compounds thereof. The inclusions themselves can be exogenous or endogenous. It is well known that the development of endogenous inclusions is initiated by feeding some inclusion-removing alloy or by change of solubility.

15 At the temperature of removing the inclusions, primary inclusions can be relatively easily removed from the steel bath under the effect of an inclusion-removing alloy. In the case of applying the proper inclusion-removing alloy and process, the removal can be almost complete.

All alloys are suitable for the purpose which produce insoluble inclusions of smaller specific weight and lower melting point than those of the steel. The processes applied should promote the swimming (floating) up of the inclusion in the metal bath.

In the course of casting following the removal of inclusions, the metal melt cools down and secondary inclusions appear due to the change of the equilibrium constant. The removal of these secondary inclusions is more complicated than that of the primary inclusions and their total removal is practically impossible.

Between the liquidus and solidus lines (i.e. in the liquid + solid two-phase range), it is not possible to remove the tertiary inclusions stuck along the grain boundaries due to the segmentation of the inclusions. Furthermore, it is not possible to remove the quaternary inclusions segregating at energetically above the average places (pores, grain boundaries, dislocations) during the polymorphous transformation due to the reduced solubility. These inclusions remain in the metal of room temperature.

The greatest part of inclusions in steel are the most injurious oxide inclusions. Their removal or reduction is therefore of great significance. So we deal with these inclusions first of all; at the same time, however, it should be emphasized that the process may be applied for removing other inclusions as well.

60 The amount of oxide inclusions in steel of room temperature depends on the oxygen activity level which can be influenced by de-oxidation.

65 The de-oxidation is very complicated and complex metallurgical process and is influ-

enced by many factors (de-oxidation capability, quantity composition, melting point, extent and speed of solubility, etc. of the de-oxidation element, furthermore, the temperature and oxidation degree of the bath, the amount of other additives, physical and chemical characteristics, growth and removal of the de-oxidation products, play also important role). Among these factors the de-oxidation

70 capability of the de-oxidant is of major importance from the point of view of the efficiency of the de-oxidation.

75 Although de-oxidation is rather complicated as a metallurgical process, its realization is carried out even nowadays by simply throwing the de-oxidant onto the surface of the steel bath. Only recently have been applied blasting lances and inert gas streams for leading the de-oxidant into the metal melt.

80 85 In special cases the de-oxidation is carried out in vacuum in order to avoid the fusion of the de-oxidation material and the oxygen of the air.

Hungarian patent Specification No.

90 172,104 deals with the removal of the primary endogenous inclusions segregating under the influence of the inclusion-removing alloy. Several methods for removing the inclusions from the bath as well as, the composition 95 of an inclusion-removing alloy are disclosed.

This inclusion-removing alloy most suitable for removing the inclusions from steels contains 40-50% silicon, 15-30% aluminium, 100 10-25% calcium, 1.5-15% manganese as well as 2-20% titanium, zirconium, niobium, hafnium, cerium, boron and the rest iron.

The above solution is, however suitable, only for removing the primary inclusions and 105 may not be applied to reduce the quantity of secondary inclusions, or to refine the steel structure.

An aim of the present invention is a process for reducing the secondary inclusion content 110 of steels and for retaining the steel structure.

According to the Invention, the inclusions are removed from the steel by inclusion-removing alloys containing calcium and/or magnesium under a pressure equal to or greater than the ambient pressure. Afterwards, vacuum is produced and the calcium and/or magnesium will be evaporated from the steel bath.

120 It is advantageous to remove the inclusions under a higher pressure, preferably under 2 to 6 atm. The value of the vacuum employed during boiling-point amounts to  $10^{-3}$ -10 torr, in general.

The apparatus according to the Invention 125 comprises a closed chamber and a tun-dish with the steel bath injector means and a lance. The chamber is provided with a vacuum unit. A pressure source belongs preferably to the injector means.

130 The essence of the Invention lies in realizing

the fact that the de-oxidation ability of the calcium—and especially of the magnesium—depends on the pressure to a great extent and this can be used by the process

5 and apparatus invented by us for further reducing the inclusion content of steels as well as for refining their structure.

We arrived to the above conclusion by undertaking de-oxidation experiments with the 10 alloy given in the above-mentioned Hungarian patent. In the course of these experiments, the de-oxidation has been carried out:

- (a) by throwing the de-oxidation material onto the steel bath;
- 15 (b) by blasting the de-oxidant through a lance with inert gas and
- (c) by employing vacuum.

The experiments proved that the best result can be achieved with a lance ~~and~~ inert gas.

20 This was surprising, as the best result should have been expected from the de-oxidation in vacuum—in view of the state of art.

Afterwards, de-oxidation was carried out applying a lance and inert gas and producing 25 vacuum following this step. In this way, a surprisingly good result has been achieved. The oxygen and sulphur content of the steel as well as its hydrogen content were lower than ever before. The inclusions contained 30 scarcely any magnesium oxide and calcium oxide, although the de-oxidant did contain magnesium and calcium in a considerable amount. It was also surprising that the majority of the inclusions were to be found not on 35 the grain boundaries but inside of the crystal lines. The inclusions were small and the structure of the steel was surprisingly fine.

Further examinations led to the conclusion 40 that the best result can be achieved by carrying out the deoxidation under pressure with an alloy containing magnesium and calcium, and the steel should be treated in vacuum afterwards.

Further details of the invention will be 45 apparent from the following detailed description thereof, taken together with the accompanying drawings.

Figure 1 is a diagram showing the de-oxidation behaviour of calcium and magnesium;

50 Figure 2 shows the effect of vacuum treatment following de-oxidation;

Figure 3 shows apparatus applied for realizing the process according to the invention.

55 In order to understand the present invention, the effect of the pressure change on the de-oxidation behaviour of calcium and magnesium is shown in Fig. 1.

In the diagram according to Fig. 1 the 60 quantity of the thermodynamical normal free energy change is plotted against the temperature. The thermodynamical normal free energy change may be calculated from the equation:

$\Delta G^\circ = \Delta H - TAS = -RT\ln k_p$ .

65 Fig. 1 clearly shows that de-oxidation capa-

bility of the calcium and magnesium may be increased by raising the pressure. Lowering the pressure or producing vacuum, however, results in a decreasing de-oxidation capability.

70 Point 1 shows the de-oxidation ability of the calcium, Point 2 that of the magnesium, if the de-oxidation takes place at 1600 °C and on  $p = 1$  atm pressure. Should the de-oxidation be carried out under a pressure higher than 1 75 atm, the de-oxidation power of the calcium grows at 1.6 atm to a value corresponding to Point 1' and that of the magnesium at 3.9 atm reaches the value corresponding to Point 2'. This is also shown numerically by  $\Delta G^\circ$  becoming more negative.

Fig. 1 shows also that it makes no sense to raise the pressure over 1.6 atm applying calcium and over 3.9 atm applying magnesium at 1600 °C, because it would not have

85 any effect.

If the temperature of de-oxidation is raised, however, the pressure should also be raised accordingly. It is evident that raising of pressure at 1600 °C is more effective when 90 applying magnesium (three times higher pressure causes a three times greater alteration in the value of  $\Delta G^\circ$ ) than in the case of calcium.

Should the de-oxidation be carried out in 95 vacuum, e.g. under a pressure of about 0.001 atm, the de-oxidation ability of calcium is reduced to a value corresponding to Point 1'', and of magnesium to Point 2''. This phenomenon is also shown numerically by  $\Delta G^\circ$  becoming more positive. Vacuum influences the value of  $\Delta G^\circ$  in the same way both with calcium and magnesium.

The essence of the invention is that the 100 steel will be de-oxidized under pressure with an alloy containing calcium and/or magnesium. After completing the process of de-oxidation, the calcium and/or magnesium will be almost completely evaporated out of the steel by a vacuum treatment.

The de-oxidation characteristics of calcium 110 and magnesium are better if the pressure is raised and worse in vacuum. This is a consequence of the fact that the steel is able to dissolve more calcium and magnesium at the temperature of de-oxidation under pressure,

115 whereas calcium and magnesium may be evaporated in vacuum as their boiling point changes due to the pressure change. By increasing the pressure, their boiling point will be raised; in vacuum, however, it is reduced, 120 as shown in Fig. 2 by the displacement of break points (at the same time these are also the boiling points belonging to the given pressure value).

As among the most important de-oxidation 125 elements only calcium (1487 °C) and magnesium (1102 °C) have lower boiling points than the de-oxidation temperature of the steel (1600 °C), an alloy containing calcium and/or magnesium is necessary for realizing the

130 above process.

The inclusion content of the steel treated with said process is lower than that of steels treated with any of the formerly known inclusion-removing processes. None of the prior processes contain the step of applying pressure and thus oxygen level corresponding to the values of Point 1; or Point 2 according to Fig. 1 can be reached only. Lower values as given by Point 1', or Point 2' can be reached only by employing the process according to the invention.

However, this is only one of the advantages of said process. The other advantage is shown on Fig. 2.

Point 1'', or 2'' represent the oxygen level in equilibrium with the remaining calcium and/or magnesium content after de-oxidation and evaporating the calcium and/or magnesium, this level being considerably higher than the oxygen level marked by Point 1', or 2' reached in the course of de-oxidation.

Though the numerical value of the equilibrium constant changes during cooling, secondary inclusions do not segregate until the oxygen level, with respect to one of the de-oxidation elements remaining in the steel, reaches the lowest level registered in the course of de-oxidation, due to the numerical alteration of the equilibrium constant. This point can easily be located on Fig. 2. If the curves showing the de-oxidation features of the de-oxidation elements as a function of the temperature are intersected by a straight line representing the lowest oxygen level, the points of intersection mark the temperature at which the above-mentioned phenomenon occurs. These points of intersection are 3° and 4°. Point 3° corresponds to a de-oxidation alloy containing silicon, aluminium and magnesium and point 4° represents an alloy containing silicon, aluminium, calcium, magnesium and earth metals (as e.g. Ce = 48–56%, Nd = 15–20%, Pr = 4–7%, La = 20–25%, other earth metals and impurities <1%). This enables overcooling of the steel and segregation of solid secondary, tertiary and quarternary inclusions. The composition of these inclusions is greatly different from that of the primary inclusions. They contain very small amounts of calcium and/or magnesium or have no Ca and/or Mg content at all. These segregations are present in a great number and in small dimensions and play the role of crystal nuclei, which leads to an extraordinary fine steel structure. If a vacuum treatment after de-oxidation is not applied, which means that evaporation of calcium and/or magnesium does not take place, the liquid secondary inclusions rich in calcium-oxide and/or magnesium oxide and having almost the same composition as that of the primary ones, would immediately start to segregate in the course of cooling, due to the change of the equilibrium constant. As a consequence, the structure of the steel would not be refined—in the absence of overcooling

and crystal nuclei. The inclusions would segregate along the grain boundaries and would influence the mechanical characteristics of the steel in a most unfavourable way.

70 The invention will be illustrated with the aid of the following non-limiting Examples.

*Example 1*

A deep-drawable soft steel was made of metal melt consisting of 0.1 to 0.2% carbon, 0.4 to 0.6% manganese, 0.05 to 0.1% silicon, 0.04 to 0.1% aluminium, max. 0.15% phosphorus and max. 0.15% sulfur, the balance being iron.

80 The removal of inclusions (deoxidation, desulfurization, dehydrogenation) was carried out at 1600 °C and a pressure of 4 atm. The inclusion-removing alloy contained 45% silicon, 25% aluminium, 4% magnesium and the balance iron. Said inclusion-removing alloy was added to the steel bath through a blasting lance with argon. After the removal of inclusions a vacuum of  $10^{-2}$  torr was produced. In this way, there remained 70 ppm oxygen and 0.01% sulfur in the alloy. After removal of inclusions from similar alloys, the usual oxygen content amounts to 100 to 200 ppm and the sulfur content to 0.012 to 0.015%. The structure of the steel was extraordinarily fine (average grain diameter: 0.015 measured according to the Hungarian Standard No. 2657). The usual grain diameter of similar alloys is in general 0.028–0.03 mm. The impact energy of the steel treated with 95 the process according to the invention amounts to 16 mfp/mm<sup>2</sup> at 20 °C and 6 mfp/mm<sup>2</sup> at –40 °C. In the case of steels treated with the traditional process, the same values amount to 12–14 and 3–5 mfp/mm<sup>2</sup> respectively in general.

*Example 2*

Inclusions were removed from a deep-drawable soft steel according to Example 1. 110 The inclusion-removing alloy was added to the steel bath at 1620 °C and under normal atmospheric pressure. The composition of the inclusion-removing alloy was as follows: silicon 50%, aluminium 20%, calcium 20%, 115 magnesium 1.5%, the rest being iron.

After removing the inclusions, a vacuum of  $10^{-3}$  torr was produced. After the treatment, the alloy contained 50 ppm oxygen and 0.09% sulfur. The average grain diameter 120 was 0.018 mm. The value of the impact energy amounted to 16 mfp/mm<sup>2</sup> and at –40 °C to 6 mfp/mm<sup>2</sup>.

*Example 3*

125 Inclusions were removed from the alloy as described in Example 2, but at a temperature of 1640 °C and a pressure of 4 atm. The composition of the inclusion-removing alloy was the following: silicon 40%, aluminium 130 20%, calcium 15%, magnesium 1.5%, the

rest being iron. The blasting was carried out by means of a blasting lance and with argon. The vacuum value after the removal of inclusions amounted to  $10^{-1}$  torr. The parameters of the alloy won by means of this method were as follows:

oxygen content: 10 ppm, sulfur content: 0.008%, average grain diameter: 0.008 mm, impact energy at 20 °C: 19 m kp/mm<sup>2</sup>, at 10 °C: 8 m kp/mm<sup>2</sup>.

The above Examples clearly show that the secondary inclusion content of the alloys treated by the process according to the invention is reduced to a considerable extent, the 15 steel structure is refined and the mechanical characteristics will be improved, too.

Fig. 3 shows the apparatus used in the treatment.

The equipment consists of a chamber 1 in 20 which a vessel 2 comprising the alloy to be treated is placed. The chamber 1 can be closed by a cover 3. An injector unit 4 is connected to the cover 3. The inclusion-removing alloy is located within said injector 25 unit 4. The injector unit 4 is provided with a lance 6 reaching into the metal melt through a stuffing box 7 mounted in the cover 3 of the chamber 1.

The chamber 1 is connected to a vacuum 30 unit 9.

A pressure unit 5 is connected to the injector unit 4. Pressure unit 5 serves for producing the pressure needed for blasting in the inclusion-removing alloy, on the one hand, 35 and for enabling removal of the inclusions under pressure, on the other hand.

In the case of the embodiment according to Fig. 3, the pressure unit 5 consists of bottles containing an inert gas, preferably argon.

40 The whole equipment can be handled from a control console 10.

The apparatus may be operated as follows:

—In the first step, the vessel 2 filled with pre-oxidized steel is placed into the open 45 chamber 1 by means of a crane.

—In the second step, the treatment chamber 1 is closed with the cover 3 provided with the injector unit 4.

—In the third step, blowing with the help of 50 the pressure unit 5 is started through the injector unit 4. At the same time, lance 6 of the injector unit 4 is immersed into the steel bath to a sufficient depth and thus the chamber 1 is sealed by the stuffing box 7 located 55 on the blasting lance 6.

—In the fourth step, injector unit 4 is started and the alloy with calcium and/or magnesium content is blown into the steel. The apparatus in chamber 1 increases to a value preset by a 60 safety valve 8. At this point, the injector unit 4 is stopped.

—In the fifth step, the vacuum unit 9 is started and the pressure in chamber 1 will be reduced gradually. Afterwards, the calcium 65 and/or magnesium will be evaporated from

the steel.

—In the sixth step, the vacuum pump is stopped. Lance 6 of the injecting unit 4 is lifted from the steel bath and the gas flow is 70 stopped too.

—In the seventh step the cover 3 is removed from the chamber 1.

—In the eighth step the vessel filled with the treated steel is lifted from the open chamber 1 75 by means of a crane and is transported for casting.

Operating of the different units as well as the control of the whole process is directed from the control console 10. All the above 80 steps can be carried out in 10–20 minutes.

From the Examples it will be evident that by applying the process according to the invention, the inclusions can be removed from the steels in a most economical way and that the 85 simple equipment according to the invention ensures the realization of the process at low expense. The inclusion content of the steel produced by means of this method is considerably lower than usual, its structure is extra- 90 ordinarily fine and its mechanical characteristics are also better than those of the steels the inclusions of which are removed by traditional means.

## 95 CLAIMS

1. A process for reducing the inclusion-content of steels and refining their structure characterized in that the inclusions of the steel are removed at a pressure of at least 1 atm by 100 means of an inclusion-removing alloy containing calcium and/or magnesium, then vacuum is produced and the calcium and/or magnesium content is evaporated from the steel.

2. A process as claimed in Claim 1 characterized in that the removal of inclusions is carried out at a pressure of 2 to 6 atm.

3. A process as claimed in Claim 1 or 2 characterized in that the inclusion-removing alloy is injected into the metal bath by means 110 of an inert gas through a blasting lance.

4. A process as claimed in Claim 3 characterized in that argon is used as the inert gas.

5. A process as claimed in any of Claims 115 1 to 4, characterized in that a vacuum of  $10^{-3}$  to 10 torr is applied.

6. Apparatus for carrying out the process claimed in any of Claims 1 to 5 characterized in that it comprises a chamber to hold a 120 vessel containing the molten metal as well as an injector unit provided with a blasting lance, wherein said chamber is connected with a vacuum unit and said injector unit is provided with a pressure unit and said lance is sealed 125 against said chamber.

7. Apparatus as claimed in Claim 6 characterized in that the chamber is provided with a cover.

8. Apparatus as claimed in Claim 7 characterized in that the injector unit is mounted 130

on the cover of the treatment chamber.

9. Apparatus as claimed in Claim 7 or 8 characterized in that the lance extends through a stuffing box fixed in the cover of

5 the chamber.

10. Apparatus as claimed in any of Claims 6 to 9 characterized in that the chamber is provided with a safety valve.

11. Apparatus as claimed in any of Claims 10 6 to 10 characterized in that the pressure unit consists of bottles containing inert gas.

12. Apparatus as claimed in any of Claims 6 to 11 characterized in that it is provided with a control console.

15 13. A process according to claim 1 substantially as herein described with reference to any one of the Examples.

14. Apparatus according to claim 6 substantially as herein described with reference to 20 any one of the Examples in conjunction with the accompanying drawings.

15. Steel whenever produced by the process claimed in any one of claims 1 to 5 or 13, or by apparatus claimed in any of claims 6 to 12 or 14.

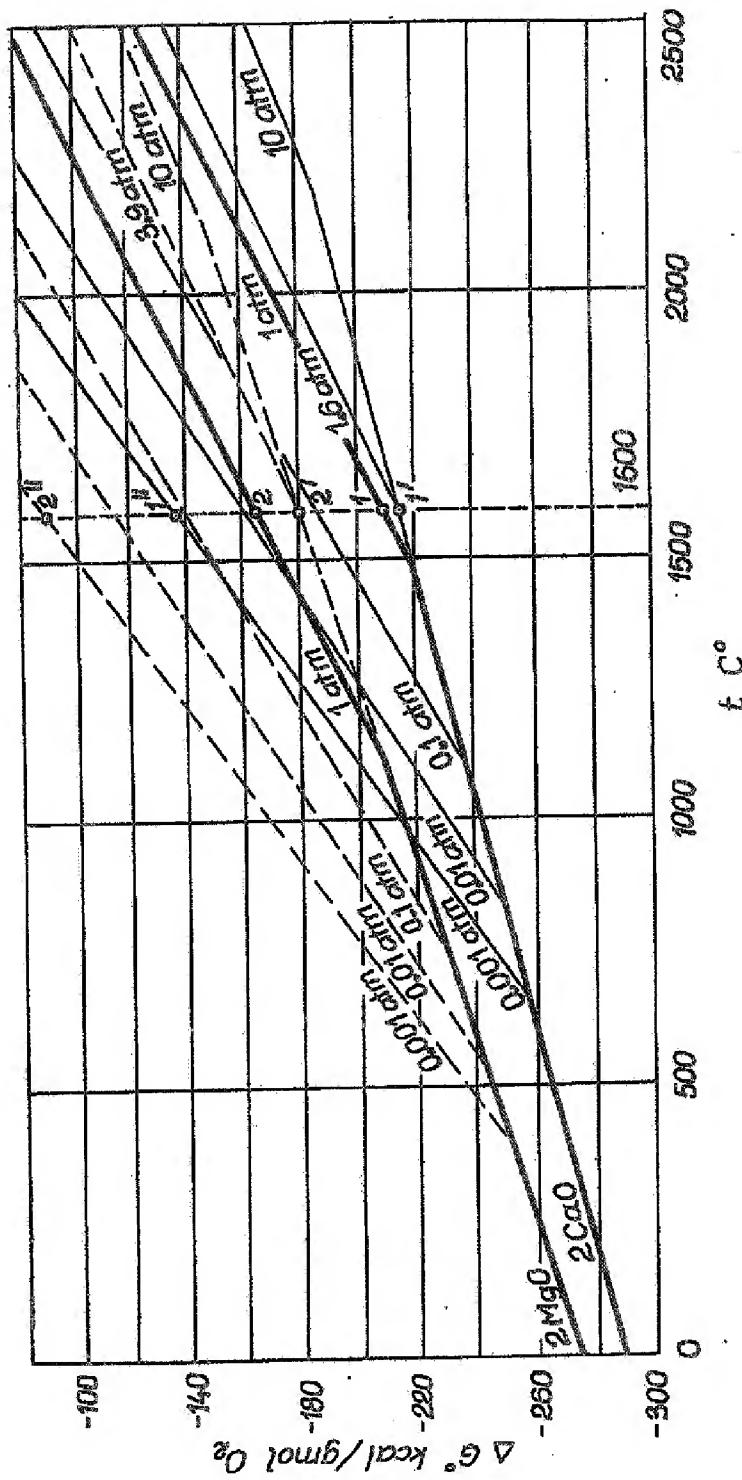
---

Printed for Her Majesty's Stationery Office  
by Burgess & Son (Abingdon) Ltd.—1980.  
Published at The Patent Office, 25 Southampton Buildings,  
London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

2043113

1/3

Fig. 1



2043113

2/3

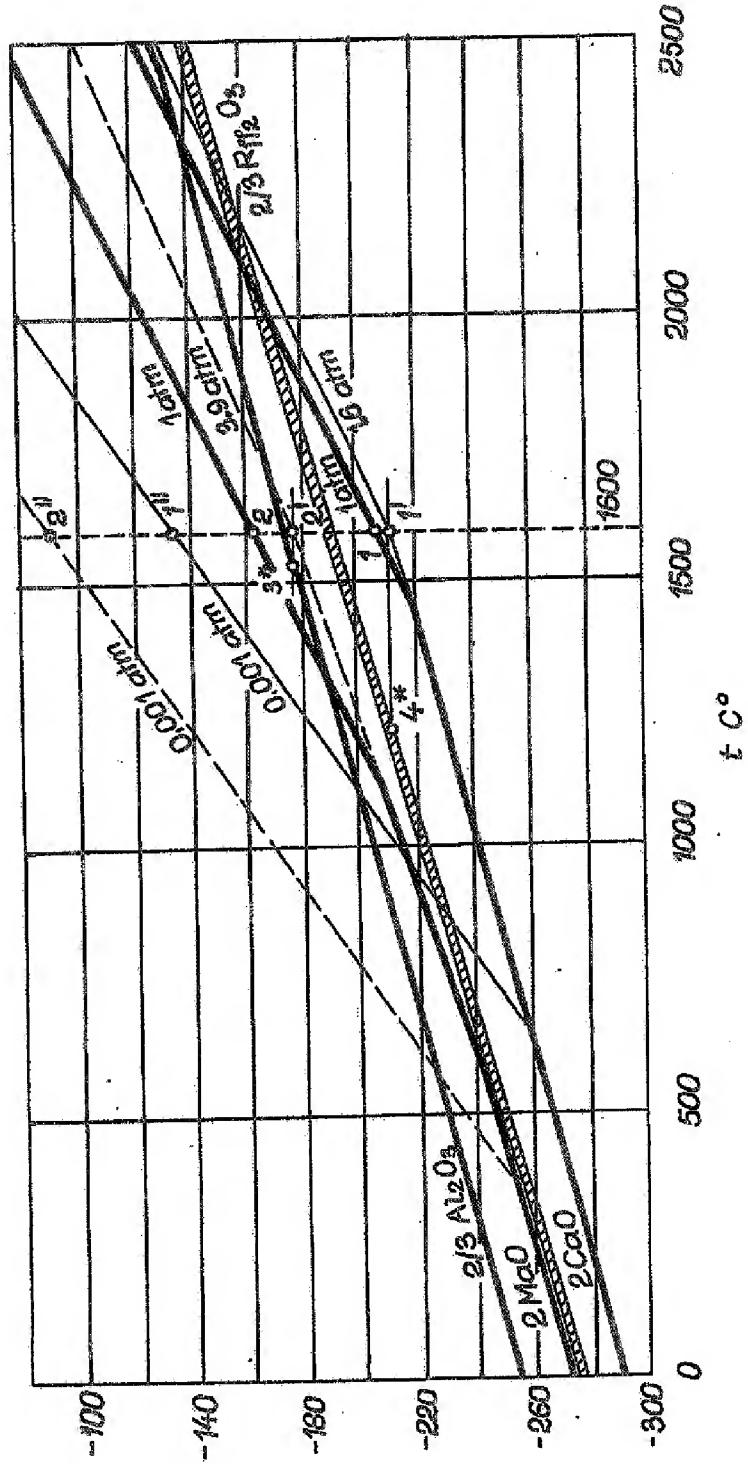
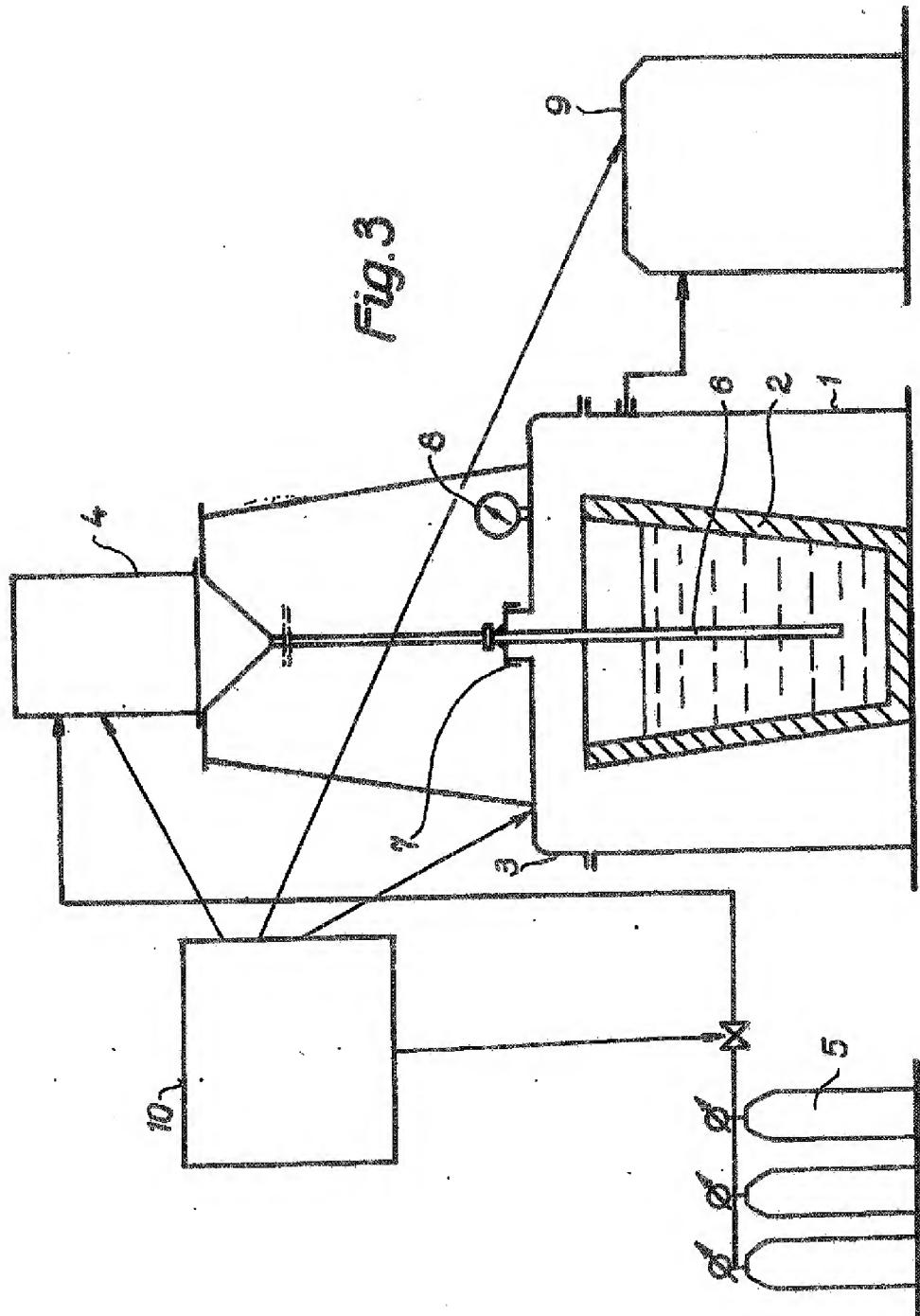


Fig. 2





⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑩ 公開特許公報 (A) 昭55-91923

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 21 C 7/04

識別記号 庁内整理番号  
 7371-4K

⑪公開 昭和55年(1980)7月11日  
 発明の数 2  
 番査請求 未請求

(全 9 頁)

⑫鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化のための方法及びその装置

⑬特 願 昭54-127438

⑭出 願 昭54(1979)10月4日

優先権主張 ⑮1978年10月4日 ⑯ハンガリー  
 (H U) ⑰VA-1535

⑱發明者 イストヴァーン・タマーシュ  
 ハンガリー國ブダペスト別アティ  
 イ・エンドレ・ウツツア29ツエ  
 ー

⑲發明者 ラジヨス・タマーシュ  
 ハンガリー國ブダペストバル  
 シュマルティ・ウツツア159

⑳發明者 ジュラ・キツシユ  
 ハンガリー國ブダペスト3エ  
 イピュレト・ニール・ウツツア  
 イ・ラコーテレブ(番地なし)

㉑發明者 ヨージエウ・キツシユ  
 ハンガリー國エイルドダガーリイ・ウツツア2

㉒出願人 ヴアシパリ・クタト・インテ  
 イゼット  
 ハンガリー國ブダペストIIエ  
 ヘイルヴァーリ・ウツツア130

㉓代理人 弁理士 青木朗 外2名  
 最終頁に続く

明細書の抄書(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称

鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化のための方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

1. 鋼の介在物含有量を低減させ、その組織を微細化するための方法において鋼の介在物が、少くとも1気圧の圧力下、カルシウムおよび/またはマグネシウムを含む介在物除去合金の手段によって除かれ、次に真空がつくられ、そこで、カルシウムおよび/またはマグネシウム含有物が鋼から蒸発させられることを特徴とする鋼の介在物含有量を低減させ、その組織を微細化するための方法。

2. 介在物除去が2ないし6気圧の圧力下で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 介在物除去合金が金属性浴の中に、吹込みランプを通して不活性ガスによって噴射されることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第2項

のいずれか記載の方法。

4. 不活性ガスとアルゴンが適用されることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. 10<sup>-3</sup>ないし10トルの真空が適用されることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の方法。

6. 吹込みランプが備えられている噴射装置並びに熔融金属を収容している容器を保持するための窓からなっており、前記窓が真空装置に連絡され、前記噴射装置は圧力装置を備え、その上、前記ランプが前記窓と密閉されていることを特徴とする鋼の介在物含有量を低減させその組織を微細化する装置。

7. 前記窓がカバーを備えていることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の装置。

8. 前記噴射装置が前記窓のカバー上に載せられていることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の装置。

9. 前記ランプが前記窓のカバー中に固定されているパッキン箱を通して延びていることを特徴

とする特許請求の範囲第6項ないし第8項のいずれかに記載の装置。

10 前記室が安全弁を備えていることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第9項のいずれかに記載の装置。

11 前記圧力装置が不活性ガスの入ったポンベからなることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第10項のいずれかに記載の装置。

12 管理デスクを備えていることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第11項のいずれかに記載の装置。

### 3. 発明の詳細を説明

本発明は、鋼の介在物含量の低減および鋼の組織微細化のための方法および装置に関する。

鋼における介在物を生じさせる不純物は、次の成分をもつものである。即ち、炭化物、硫化物、磷化物、珪酸塩、アルミニウム塩、窒化物、砒化物類など、または、多分それらの錯化合物であらう上記化合物の複合体。

介在物それ自体は外因的または内因的であり得

(3)

めに、可能でない。更に、多様変遷の様に平均的固溶（気泡、粒界、転位）上に、強く析析する1次介在物を除去することは、低下した溶解度のために不可能である。

鋼中の大部分の介在物は、最も有害である炭化物介在物である。したがって、それらの除去または低減は極めて重要である。その故に我々は何よりも先ず第一にこれらの介在物を除く、しかしながら同時にその方法は他の介在物の除去に対しても同様に適用されうることを強調する必要がある。

室温における鋼中の炭化物介在物の量は、脱酸によって影響されうる成膜の活性水準に依存する。

脱酸は極めて複雑であり、こみ入った冶金学的方法であり、多くの原因（脱酸元素の脱酸能力、選択的組成、融点、溶解度の限度および速度など、さらには、浴の濃度および酸化度、その他の添加物の量、脱酸を挙げたす脱酸生成物の物理的・化学的特性、成長並びに除去）によって影響をうける。これら要因の中で、脱酸剤の脱酸能力が、脱酸効果の観点から極めて重要である。

る。内因性介在物の成長が、ある介在物除去合金の供給または溶解度の変化によって開始されることは周知である。

介在物除去の温度において、介在物除去合金の作用の下、1次介在物は比較的容易に鋼浴から除去することができる。適當な介在物除去合金並びに方法を適用した場合は、除去は殆ど完全であろう。

鋼のそれよりも小さい比重および低い融点をもつ不活性介在物を生成するすべての合金がその目的に対して適當である。適用される方法は、金属浴中にある介在物の浮上を促進する必要がある。

介在物除去に次ぐ精炼の過程において、金相浴湯は均出し、平衡定数の変化によって、2次介在物が出現する。これら2次介在物の除去は1次介在物のそれよりも更に複雑であり、それらの全部の除去は実際上、不可能である。

液相域および固相域の間（即ち、液相+固相2相域の中）においては、結晶粒界に沿ってささっている3次介在物の除去は、介在物の個析のた

(4)

脱酸は冶金学的方法としては幾分複雑ではあるが脱酸は現在でも、脱酸剤を鋼浴の面上に半鋼に投入することによって行なわれている。最近、脱酸剤を金属浴湯中に導くために、吹込ランプおよび不活性ガス流が適用されているに過ぎない。

特殊な場合に、脱酸材料の溶解および空気中の酸素を遮けるために脱酸が真空中で行なわれる。

ハンガリー特許第172104号は介在物除去合金の作用の下で鋼析する1次内因性介在物の除去を扱っている。介在物除去合金の組成も、浴からの介在物除去の種々の方法も公表されている。

鋼から介在物を除去するため液も適當なこの介在物除去合金は、2~20%のチタニウム、ジルコニウム、ニオビウム、ハフニウム、セリウム、ほう素および残余の外に、40~50%シリコン、15~30%アルミニウム、10~25%のカルシウム、1.5~15%のマンガンを含む。

上記の脱酸法はしかし一次の介在物の除去にだけ適しているもので二次介在物の量を減らすととや、鋼組織を微細化するためにそれぞれ適用され

(5)

(6)

に我々が発明した方法と該装置にての本質が用いられる。

上述のハンガリー特許に示された合金を用いて脱酸実験に着手することによって我々は上述の結論に到達した。これらの実験の過程で、脱酸は次によつて進行された：

- 鋼浴に脱酸材料を投入する；
- 不活性ガスを用いランスを通して脱酸剤を吹込み、そして
- 真空を用いる。

岐良の結果はランスおよび不活性ガスを用いて運びられることが実験で証明された。技術水準の面で岐良の結果は真空中の脱酸から期待されるはずであったので、このことは遙くべきことであつた。

然に、ランス並びに不活性ガスを適用し、この段階に次いで真空を生じさせて脱酸を行つた。この方法において遙くべき良好な結果が得られた。その水素含有量同様に、酸素および鉄質の含有量はこれまでよりも少なかった。脱酸剤は、かなりの量

(7)

のマグネシウムおよびカルシウムを、実験含有量のものであるが、介在物は殆ど何らの酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムも含まなかつた。大部分の介在物は結晶粒界上にではなくて結晶縁の内側に発見されるものであつたこともまた遙くべきことであつた。介在物は小さく、鋼の粗度は驚くほどに微細であつた。

さらに行つた実験は、岐良の結果は、マグネシウムおよびカルシウムを含有する合金を用い加圧下に脱酸を行つことによつて成し遂げられ、その後に鋼を真空中で処理すべきであるという結論に導いた。

添付図面を用いて行なかれる次の詳細を説明によつて本発明の詳細が更に明らかにならう。

本発明を理解するため、カルシウムおよびマグネシウム脱酸作用に及ぼす圧力変化の影響が図1図に示される。

図1図の説明において、熱力学的標準自由エネルギー変化の値が温度に対してプロットされている。熱力学的標準自由エネルギー変化は次の方程

(8)

式から計算される：

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K_D$$

第1図は、カルシウムおよびマグネシウムの脱酸能力が圧力の上昇によつて増強されることを明確に示す。しかしながら、圧力の低下または真空の発生は脱酸能力低下につながる。

若し脱酸が1600°C、圧力が1気圧において起るとすれば、点1はカルシウムの脱酸能力、点2はマグネシウムのそれを示す。脱酸を1気圧よりも高い圧力下で行なうならば、カルシウムの脱酸力は、1.6気圧において、点1'に相当する値に増大し、マグネシウムのそれは3.9気圧において、点2'に相当する値に達する。これにまた $\Delta G^\circ$ によつて数字が負で示される。

図2はまた、1600°Cにおいて、カルシウムを適用して1.6気圧以上に、マグネシウムを適用して3.9気圧以上に圧力を上げることは、何ら効果がないので意味がないことを示している。

しかしながら、もし脱酸温度が上げられれば、

(9)

圧力もまたそれに従って上げられるべきである。1600°Cにおいての圧力の上昇は、マグネシウムを適用する場合の方が(3倍高い圧力は3倍大きい△G°の値の変更を生ずる)、カルシウムの場合よりも有効であることは明白である。

脱酸が真空中において、例えば約0.001気圧の下で行なわれれば、カルシウムの脱酸能力は、点1°、マグネシウムのそれは点2°に相当する値に低下する。この現象もまた数字がより正になる△G°に示される。真空中はカルシウムおよびマグネシウムの両者について同じようにして△G°の値に影響を与える。

本発明の本質は、カルシウムおよび/またはマグネシウムを含有する合金を用い、加圧下において鋼が脱酸されるということである。脱酸工程完了の後、カルシウムおよび/またはマグネシウムは真空中によって殆ど完全に鋼から蒸発せしめられる。

カルシウムおよびマグネシウムの脱酸特性は圧力が上げられれば良くなり、真空中では悪くなる。

## (1)

値は、第1図に従つてのみ達せられる。点1°、対応する点2°によって示される低い値は、本発明による方法を用いることによってのみ達せられる。

しかしながら、これは当該方法の利点の1つにしか過ぎない。他の利点は第2図に示される。

点1°、点2°はそれぞれ脱酸並びに、カルシウムおよび/またはマグネシウム蒸発後の残留するカルシウムおよび/またはマグネシウムと平衡にある酸素値を表わし、この値は、脱酸の過程において達せられる点1°、点2°でそれぞれ示された酸素値より著しく高い。

平衡定数の値は時間の間に変化するが、2次介在物が、鋼中に残留する脱酸元素の中の1つに因しては、平衡定数の値が常にともづいて、酸素値が脱酸の過程において示される値の間に通するまで偏析をおこさない。この点は容易に第2図上にその位置を見出すことができる。逆に、曲線の個数において脱酸元素の脱酸の容易を示す曲線が、酸素値を表わす直線と交叉されれば、その中動点が、上述の現象が起る温度を示す。こ

のこととは、鋼は圧力下の脱酸温度においては、より多くのカルシウムおよびマグネシウムを溶解することが可能であるが、カルシウムおよびマグネシウムは、圧力の変化によってそれらの沸点が変化するため真空中において蒸発せしめられるという結果を招く。圧力を増加させることによってそれらの沸点は上げられるが、しかし真空中においては、第2図において沸点(同時にこの点は与えられた圧力値での沸点でもある。)の変位により示されるように沸点が下がる。

最も重要な脱酸元素の中でカルシウム(1487°C)およびマグネシウム(1102°C)だけが、鋼の脱酸温度(1600°C)よりも低い沸点をもつたる、上述の方法の実現に対して、カルシウムおよび/またはマグネシウムを含む合金が必要である。

当該方法によって処理された鋼の介在物含有量は、従前周知の介在物除去法の例によつて処理された鋼のそれより低い。先行の方法の何れも圧力を適用する手段を含んでいるものではなく、このようにして、点1°、対応点2°の値に相当する酸素

## (2)

れらの中動点は3°および4°である。点3°はシリコン、アルミニウムおよびマグネシウムを含有する脱酸合金に相当し、点4°は、シリコン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムおよび矽土類金屬(例えば、セリウム=48~56%、ネオジム=15~20%、プラセオジム=4~7%、ランタン=20~25%、その他の矽土類金属および不純物<1%)を含有する合金を表わす。これは鋼の過冷却および固体の2次、3次および4次介在物の偏析を可能にする。これらの介在物の組成は、1次介在物のそれと著しく異なる。それらは、極めて少量のカルシウムおよび/またはマグネシウムを含むか、またはカルシウムおよび/またはマグネシウム含有量を全般もたない。これらの偏析は大なり小なり存在し、結晶核の役割を果し、それは極めて微細な鋼組織になる。カルシウムおよび/またはマグネシウムの蒸発が起らないととを意味する脱酸後の真空中処理を適用しないならば、カルシウム-および/またはマグネシウム分が多く、また、1次介在物のそれと殆ど同じ組成

## (3)

## (4)

をもつ液体2次介在物は、平均粒径の変更に基いて、冷却の過程において直ちに偏析を開始するところになる。その結果として、均冷却および結晶核の欠如のため、鋼の組織は微細化しない。介在物は、結晶粒界に沿って偏析し、最も望ましくない方法で鋼の機械的特性に影響を及ぼすことになる。

本発明を次の実施例によって説明する。

#### 実施例1

ニッケル0.1～0.2%、マンガン0.4～0.6%、シリコン0.05～0.1%、アルミニウム0.04～0.1%、構成率0.15%、および錫0.15%以下から成る耐熱鉄から、深取りできる軟鋼がつくれられた。

介在物の除去（脱酸、脱硫、脱水素）は、1600°C、4気圧において行なわれた。介在物除去合金は、シリコン4.5%、アルミニウム2.5%、マグネシウム1%および鉄を含有した。当該介在物除去合金は、アルゴンを用い、吹込みランスを通して鋼浴に添加された。介在物除去後、 $10^{-5}$ ト

ル

介在物除去後、 $10^{-5}$ トルの真空にした。その処理を行った後で、鋼は、酸素5.0 ppm、錫0.09%を含有した。平均結晶粒径は0.018 mmであった。衝撃エネルギーの値は、20°Cにおいて $1.6 \text{ mfp/mm}^2$ 、-40°Cにおいて $6 \text{ mfp/mm}^2$ の値になった。

#### 実施例2

実施例2に示したように、1640°C、4気圧において合金から介在物が除去された。介在物除去合金の組成は次の通りであった：シリコン4.0%、アルミニウム2.0%、カルシウム1.5%、マグネシウム1.5%、残鉄鉄。吹込みランスの装置により、アルゴンを用いて行なわれた。介在物除去後の真空の値は $10^{-1}$ トルであった。この方法の手段によって得られた鋼のパラメータは次の通りであった：

酸素含量：10 ppm、錫貪食量：0.008%，平均結晶粒径：0.008 mm、衝撃エネルギー、20°C： $1.9 \text{ mfp/mm}^2$ 、-40°C： $8 \text{ mfp/mm}^2$ 。

上述の実施例は、本発明による方法によって処

特開昭55-91923(5)

ルの真空にした。この方法において、鋼中に酸素7.0 ppm、錫0.01%が残留した。同様の合金から介在物を除去した後に、通常の酸素含有量は100～200 ppm、錫貪食量0.012～0.015%となつた。鋼の組織は驚くほど微細であった（平均粒径：ハンカリア標準値2657により測定して0.015）。同様の鋼の粒径は一貫に0.028～0.03 mmである。本発明による方法を用いて処理された鋼の衝撃エネルギーは、20°Cにおいては、 $1.6 \text{ mfp/mm}^2$ 、-40°Cにおいては $6 \text{ mfp/mm}^2$ になった。慣行の方法によって処理された鋼の場合には、同じ値は改してそれぞれ12～14、3～5 mfp/mm<sup>2</sup>の値になる。

#### 実施例3

深取り加工できる軟鋼から、実施例1に従って介在物が除去された。介在物除去合金が、1620°C、標準大気圧の下において鋼浴に添加された。介在物除去合金の組成は次の通りであった：シリコン5.0%、アルミニウム2.0%、カルシウム2.0%、マグネシウム1.5%、残鉄は鉄。

05

処理された鋼の2次介在物含量が著しい程度に低減され、鋼の組織が微細化し、機械的特性も改良されることを明らかに示している。

第3図は、処理のために適用した装置を示す。

装置は室1から成り、その中に、処理されるべき合金を含む容器2が置かれる。室1はカバー3によって密閉することができる。噴射装置4は、カバー3に連結される。介在物除去合金は当該噴射装置4の内部に置かれる。噴射装置4は、室1のカバー3の上に載せられているバッキン箱7を経て金属浴槽に通じるランス6が備えられている。

室1は真空装置に連結される。

圧力装置5は噴射装置4に連結される。圧力装置5は一方においてね、介在物除去合金の吹込みに、他方においては、圧力の下に介在物の除去を可能ならしめるために必要とする圧力を生じさせるのに役立つ。

第3図による実施態様の場合においては、圧力装置5は、不活性ガス、好ましくはアルゴンを吸収するとよい。

06

節

全体の装置は管理デスク 10 から操作される。  
装置は次のように運転される：

- 一 第 1 段階、予備酸化された鋼を満たした容器 2 がクレーンを用いて開放した室 1 の中に置かれる。
- 一 第 2 段階、処理室 1 は、噴射装置 4 が備えられているカバーによって閉じられる。
- 一 第 3 段階、圧力装置 5 の助けによる吹込みが噴射装置 4 を通して開始される。同時に、噴射装置 4 のランス 6 が鋼浴の中に十分に深く沈められ、このようにして室 1 は、送風ランス 6 の上に置かれたパッキン箱 7 によって封じられる。
- 一 第 4 段階、噴射装置 4 が始動され、カルシウムおよび／またはマグネシウムを含有した合金が鋼の中に吹込まれる。
- 一 室 1 の圧力は、安全弁 8 によって予めセットされた値まで増加される。この点において噴射装置 4 は停止される。
- 一 第 5 段階、真空装置 9 が始動され、室 1 の圧力は次第に下げられる。そのあとで、カルシウム

特開 昭55-91923(6)

および／またはマグネシウムは鋼から蒸発せられる。

一 第 6 段階、真空ポンプは停止される。噴射装置 4 のランス 6 が鋼浴から引き上げられ、ガス流は止められる。

一 第 7 段階において、カバー 3 が、室 1 から外される。

一 第 8 段階においては、処理された鋼が満たされている容器は、クレーンを用いて開放された室 1 から引き上げられ、鋼浴のために移送される。全工程の管理は勿論、夫々の装置の運転も管理デスク 10 から相互通される。上記のすべての段階は、10～20分の間に運行される。

本発明による方法を適用することによって最も経済的な方法で介在物が鋼から除去され、本発明による簡単な装置が、低経費で本方法の具体化を確実にすることが、実施例から明らかであります。本方法を用いることによって生産された鋼の介在物含有量は通常のものよりも低く、その組織は極めて緻密であり、その機械的特性もまた、介在物

が慣用の方法によって除去された鋼のそれらよりも優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、カルシウムおよびマグネシウムの脱酸作用を示す図表である。

第 2 図は脱酸後の真空処理の効果を示す。

第 3 図は本発明による方法を実現するため適用される装置である。

1：処理室、2：容器、3：カバー、  
4：噴射装置、5：圧力装置、6：ランス、  
7：パッキンボックス、8：安全弁、  
9：真空装置、10：管理デスク。

特許出願人

ヴァシパリ・タターリンティゼット

特許出願代理人

弁理士 肴木 朝  
弁理士 西 錠 和 之  
弁理士 山 口 昭 之

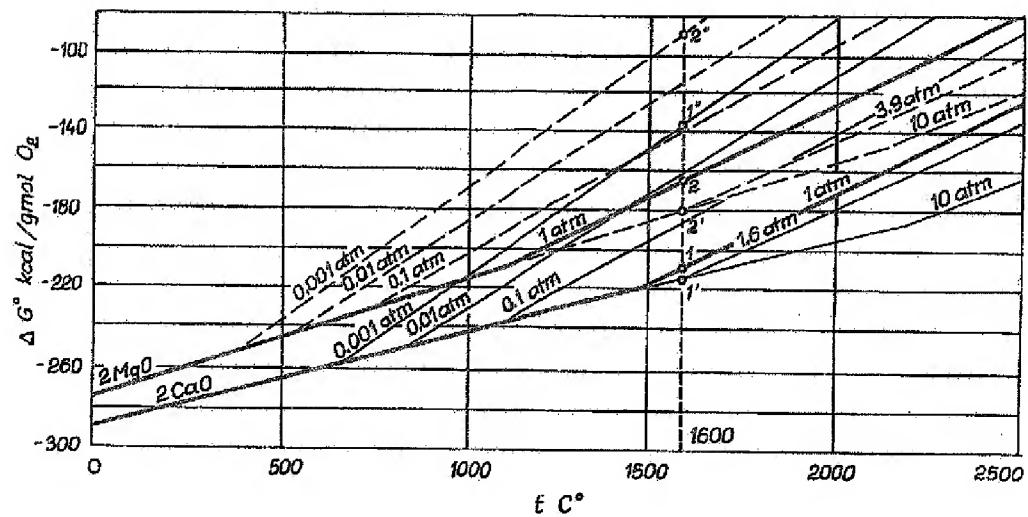


Fig. 1

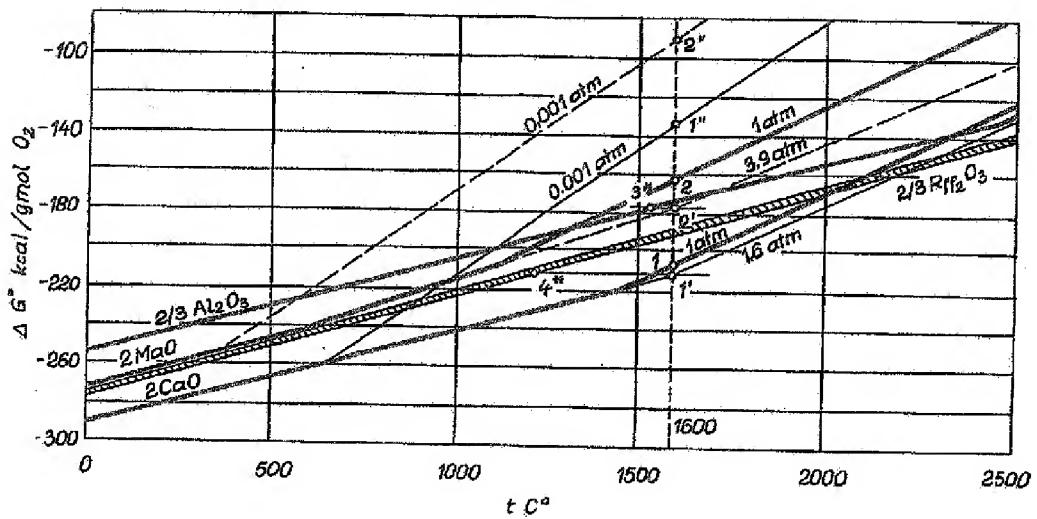
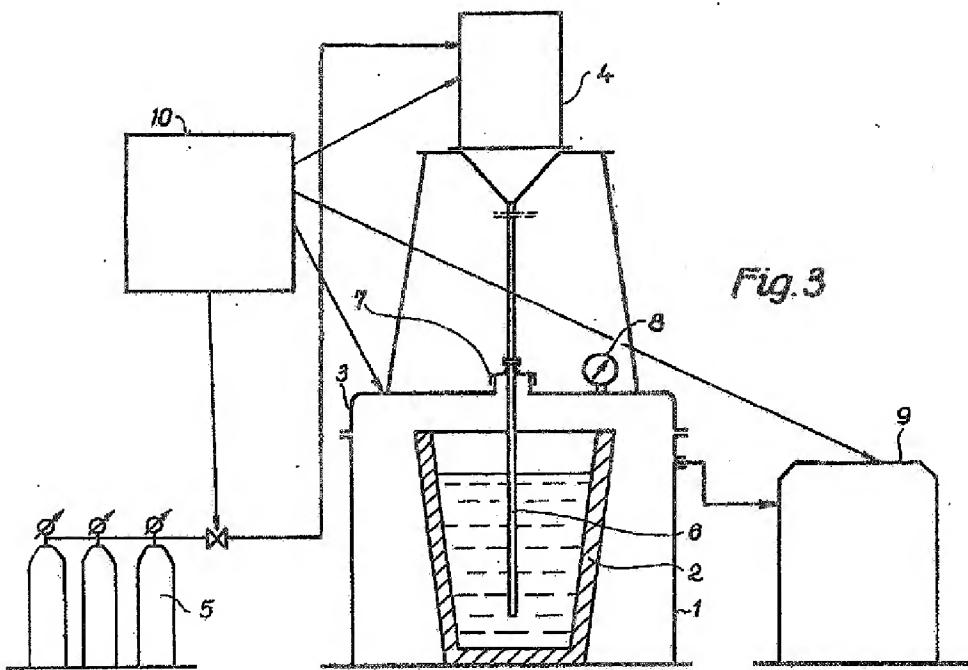


Fig. 2



第1頁の続き

手続補正書(方式)

②発明者 アントル・カールドール  
ハンガリー國ブダペスト羅グヴ  
アダーニイ・ウツツア58

昭和55年2月14日

特許序長官 川原龍雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願 第127438号

2. 発明の名称

鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化  
のための方法及びその装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ヴァシカリ クタード インディゼット

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1-1-1 8番10号 静光虎ノ門ビル  
〒105 電話(03)0721

氏名 弁理士(6529) 木

之音  
印

(外2名)

5. 補正命令の日付  
35.2.14

5. 補正命令の日付  
昭和55年1月29日(発送日)

6. 紹正の対象

特開昭55-91923(9)

- (1) 原書の「出席人の代表者」の欄
- (2) 明細書
- (3) 委任状

7. 紹正の内容

- (1),(3) 別紙の通り
- (2) 明細書の添書（内容に変更なし）

8. 添附書類の目録

(1) 訂正類書	1 通
(2) 助細書	1 通
(3) 委任状及び照文	各 1 通

